

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-096640
 (43)Date of publication of application : 14.04.1989

(51)Int.Cl.

G03C 1/00
 B29C 55/12
 C08J 5/18
 G03F 7/00
 // B29K 67:00
 B29L 7:00

(21)Application number : 62-253963

(71)Applicant : DIAFOIL CO LTD

(22)Dat of filing : 08.10.1987

(72)Inventor : KOTANI SATOYUKI
 TOMITAKA YOSHINOJO
 UCHIUMI SHIGEO

(54) BIAXIAL ORIENTED POLYESTER FILM FOR PHOTORESIST

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the curling of the title film caused by a methylene chloride processing by satisfying specified conditions in the polyester film contg. an org. lubricant at the same time.

CONSTITUTION: The film satisfying the conditions shown by formulas IWHII at the same time is used for the biaxial oriented polyester film contg. the org. lubricant. In formulas IWHII, ΔP , ($-n$) or (θ) is a degree of surface orientation, a mean refractive index and a water dropping contact angle (deg), respectively. Thus, the base film for the photoresist having the characteristic difficult to curl in case of removing the polyester film layer from the photosensitive layer by treating a solvent development type photoresist film with the methylene chloride, can be obtd.

$0.1 \leq \Delta P \leq 0.8$
 $1.5 \leq -n \leq 1.8$
 $45 \leq \theta \leq 90$

LEGAL STATUS

[Dat of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

- (54) BIAXIAL ORIENTED POLYESTER FILM FOR PHOTORESIST
 (11) 1-96640 (A) (43) 14.4.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-253963 (22) 8.10.1987
 (71) DIAFOIL CO LTD (72) SATOYUKI KOTANI(2)
 (51) Int. Cl^r. G03C1/00,B29C55/12,C08J5/18,G03F7/00//B29K67:00,B29L7:00

PURPOSE: To prevent the curling of the title film caused by a methylene chloride processing by satisfying specified conditions in the polyester film contg. an org. lubricant at the same time.

CONSTITUTION: The film satisfying the conditions shown by formulas I~III at the same time is used for the biaxial oriented polyester film contg. the org. lubricant. In formulas I~III, ΔP , ($-n$) or (θ) is a degree of surface orientation, a mean refractive index and a water dropping contact angle (deg), respectively. Thus, the base film for the photoresist having the characteristic difficult to curl in case of removing the polyester film layer from the photosensitive layer by treating a solvent development type photoresist film with the methylene chloride, can be obtd.

$$\begin{array}{ll} 0.150 \leq \Delta P \leq 0.180 & \text{I} \\ 1.6020 \leq \bar{n} \leq 1.6100 & \text{II} \\ 6.5 \leq \theta \leq 9.0 & \text{III} \end{array}$$

- (54) BIAXIAL ORIENTED POLYESTER FILM FOR PHOTORESIST
 (11) 1-96641 (A) (43) 14.4.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-253964 (22) 8.10.1987
 (71) DIAFOIL CO LTD (72) SATOYUKI KOTANI(2)
 (51) Int. Cl^r. G03C1/00,B29C55/12,C08J5/18,G03F7/00//B29K67:00,B29L7:00

PURPOSE: To prevent the curling of the title film caused by a methylene chloride processing by using a film satisfying specified conditions at the same time.

CONSTITUTION: The biaxial oriented polyester film for photoresist satisfying the conditions shown by formulas I~III at the same time is used for the title film. In formulas I~III, ΔP , ($-n$) or (θ) is a degree of surface orientation, a mean refractive index and a water dropping contact angle (deg), respectively. Thus, the base film for the photoresist having the characteristic difficult to curl in case of removing the polyester film layer from the photosensitive layer by treating a solvent development type photoresist film with the methylene chloride, can be obtd.

$$\begin{array}{ll} 0.169 \leq \Delta P \leq 0.180 & \text{I} \\ 1.6060 \leq \bar{n} \leq 1.6085 & \text{II} \\ 5.0 \leq \theta < 6.5 & \text{III} \end{array}$$

- (54) SILVER HALIDE COLOR NEGATIVE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL
 (11) 1-96642 (A) (43) 14.4.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-253500 (22) 9.10.1987
 (71) FUJI PHOTO FILM CO LTD (72) SHINPEI IKEGAMI(I)
 (51) Int. Cl^r. G03C1/02,G03C1/08

PURPOSE: To prevent the deterioration of photographic characteristics of the title material such as the increase of a fogging with age, etc., after producing the material by specifying the weight ratio (Au/Ag) of the gold coated amount to the silver coated amount contd. in a unit area of the photosensitive material.

CONSTITUTION: In the material comprising a red photosensitive silver halide emulsion layer, a green photosensitive silver halide emulsion layer and a blue photosensitive silver halide emulsion layer mounted on a supporting body, the weight ratio of gold to silver (Au/Ag) contd. in the photosensitive material per unit area, is set to $\leq 2.8 \times 10^{-6}$. And, preferably, the material is effectively gold sensitized with a small amount of a gold compd., and more preferably, the gold and/or the gold compd. which do not exist within a silver halide particle and on the surface of said particle are removed after chemically sensitizing the photosensitive material and before applying the material. Thus, the increase of the fogging and the deterioration of graininess with the age during after producing the photosensitive material and before using the material, can be prevented.

② 公開特許公報 (A)

平1-96640

④ Int.Cl.*

G 03 C	1/00
B 29 C	55/12
C 08 J	5/18
G 03 F	7/00
// B 29 K	67/00
B 29 L	7/00

識別記号

302

厅内整理番号

7267-2H

CFD

7446-4F

8720-4F

A-6906-2H

③ 公開 平成1年(1989)4月14日

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 フォトレジスト用二軸延伸ポリエスチルフィルム

② 特願 昭62-253963

② 出願 昭62(1987)10月8日

③ 発明者 小谷 智行 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

③ 発明者 富高 吉之丞 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

③ 発明者 内海 滋夫 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

④ 出願人 ダイアホイル株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

④ 代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

明細書

ポリエスチルフィルム。

1 発明の名称

フォトレジスト用二軸延伸ポリエスチルフィルム

2 特許請求の範囲

(1) 有機滑剤を含有するポリエスチルフィルムであって、下記式①～③を同時に満足することを特徴とするフォトレジスト用二軸延伸ポリエスチルフィルム。

$$0.150 \leq \Delta P \leq 0.180 \quad \dots \text{①}$$

$$1.6020 \leq \bar{n} \leq 1.6100 \quad \dots \text{②}$$

$$6.5 \leq \theta \leq 9.0 \quad \dots \text{③}$$

(式中、 ΔP 、 \bar{n} 及び θ はそれぞれ面配向度、平均屈折率及び水滴接触角(deg)を表わす。)

(2) 有機滑剤が脂肪族炭化水素、脂肪酸エステル、アルキレンビス脂肪族アミド及びアルキレンビス芳香族アミドから選ばれた1種以上であり、その含有量が10 ppm以上10000 ppm以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト用二軸延伸

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はフォトレジスト用二軸延伸ポリエスチルフィルムに関するものであり、詳しくは、溶剤現像型フォトレジストフィルムにおいてポリエスチル層を現像前に感光層から塩化メチレンで処理し除去する際、カールし難い特性を有する二軸延伸ポリエスチルフィルムに関するものである。

〔従来の技術と解決すべき問題点〕

ポリエスチル二軸延伸フィルムは耐熱性、機械的性質、耐薬品性等に優れているためフォトレジスト用ベースフィルムとして需要が急増している。

ところで溶剤現像型フォトレジストフィルムは、現像前にポリエスチル層を感光層から塩化メチレンで処理して除去する工程があるが、この工程においてフィルムは感光層側にカールしてくる。このカールの度合が著しいときには、

現像に支障をきたす場合があり、非常に重大な問題点となっている。このため、フィルムを塩化メチレンで処理してもカールし難い特性を有するポリエステルフィルムの開発が強く要望されている。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは上記問題点に鑑み観察検討した結果、有機滑剤を含有する二軸延伸ポリエ斯特ルフィルムのうち、ある特定の物性を満たすフィルムが塩化メチレンに浸漬しても、カールし難い特性を有することを見出した。

即ち、本発明の要旨は、有機滑剤を含有するフィルムであつて、下記式①～③を同時に満足することを特徴とするフォトトレジスト用二軸延伸ポリエ斯特ルフィルムに構成する。

$$0.150 \leq \Delta P \leq 0.180 \quad \dots \textcircled{1}$$

$$1.6020 \leq \bar{n} \leq 1.6100 \quad \dots \textcircled{2}$$

$$65 \leq \theta \leq 90 \quad \dots \textcircled{3}$$

~~面配向度~~

(式中、 ΔP 、 \bar{n} 及び θ はそれぞれ面配向度、

レート等であり、例えばポリエチレンテレフタレートあるいはポリエチレン-2,6-ナフタレートはテレフタル酸あるいはナフタレン-2,6-ジカルボン酸とエチレングリコールとが結合したポリエ斯特ルのみならず、繰り返し単位の5.0モル%以上がエチレンテレフタレートあるいはエチレン-2,6-ナフタレート単位より成り繰り返し単位の2.0モル%以下が他の成分である共重合ポリエ斯特ル、またはこれらのポリエ斯特ルに他のポリマーを添加、混合した混合ポリエ斯特ルである。

また、本発明においてはポリエ斯特ルの重合度が低すぎると機械的特性が低下するので、その固有粘度は0.40以上、好ましくは0.50～0.90、更に好ましくは0.55～0.85のものである。

また、滑り性を付与するために微粒子を含ませしめることが出来る。滑り性を付与する微粒子としては、例えば、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化ケイ素等の公知の不活性外部

平均屈折率及び水滴接觸角(deg)を表わす。)

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明にいうポリエ斯特ルとは、テレフタル酸、イソフタル酸及びナフタレン-2,6-ジカルボン酸の如き芳香族ジカルボン酸又はそのエ斯特ルとエチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール及びネオベンチルグリコール等のジオールとを重総合させて得ることの出来る結晶性芳香族ポリエ斯特爾である。該ポリエ斯特爾は芳香族ジカルボン酸とグリコールを直接重総合させて得られる他、芳香族ジカルボン酸ジアルキルエ斯特爾とグリコールをエ斯特ル交換反応させた後、重総合せしめるあるいは芳香族ジカルボン酸のジグリコールエ斯特爾を重総合せしめる等の方法によつても得られる。

かかるポリマーの代表的なものとして、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレン-2,6-ナフタ

粒子が挙げられる。

本発明は面配向度(ΔP)が0.150～0.180の範囲でなければならない。面配向度(ΔP)が0.150未満ではカールの度合が大きくなり不適当である。

また、本発明の平均屈折率(\bar{n})は1.6020～1.6100の範囲でなければならない。好ましくは1.6050～1.6100の範囲である。

平均屈折率(\bar{n})が1.6020未満ではカールの度合が大きくなり不適當である。一方、平均屈折率(\bar{n})が1.6100を超えると、フィルム強度が低下すると共にカールの度合が大きくなり不適當である。

更に、本発明のフィルムは、水滴接觸角(θ)が65°～90°を満足しなければならない。好ましくは70°～80°である。更に好ましくは70°～80°である。水滴接觸角(θ)が90°を超えると、余りに疎水的になりすぎて、感光層との密着性が悪化するため不適當である。

本発明フィルムがカールし難い特性を有する

理由は、必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。つまり塩化メチレンにポリエスチルフィルムを浸漬した際、ポリエスチルの非晶部に塩化メチレン分子が侵入し、ポリエスチルの溶媒結晶化が進み、それにより片面の結晶化が進み表裏で結晶性の差が生じてコート面側にカールしてくるものと考えられる。

それ故、フィルムにカールし難い特性を付与するためには、ポリエスチルフィルムの結晶性を高めて非晶部を少なくするか、或いは、非晶部の配向を高めたり、フィルムの疏水性を高めたりすることによって塩化メチレン分子がポリエスチル分子鎖中に侵入し難くすればよいと考えられる。

次に、本発明フィルムの製造方法を具体的に述べる。

本発明では、水滴接触角(θ)が前記した特定範囲のフィルムを得るために、原料ポリエスチルに有機滑剤を配合して用いる。

有機滑剤は、脂肪族炭化水素、脂肪酸エステ

に冷却されて実質的に無定形のシートにされる。次いで、かかるシートは、縦及び横方向に10倍以上、好ましくは13倍以上に延伸して二軸配向ポリエスチルフィルムとされ、更に200～260℃の範囲の温度で熱処理される。

尚、フィルムの厚さは、通常10～100μm、好ましくは、10～50μmの範囲とされる。

[実施例]

以下に実施例にて本発明を具体的に説明するが本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

なお、フィルムの評価方法を以下に示す。

(1) 塩化メチレンに浸漬した際のフィルムのカールしやすさの評価

塩化メチレンで満たした容器に、縦150mm、横200mmの評価フィルムを片面が浸漬するよう載せし室温にて60秒間塩化メチレンにフィルムの片面を浸漬した。

その後フィルムを室温にて乾燥し、20時間放置した。塩化メチレンを浸漬した側の縦

ル、アルキレンビス脂肪族アミド、アルキレンビス芳香族アミド等がすすめられる。更に好ましくはアルキレンビス脂肪族アミド、アルキレンビス芳香族アミドである。アルキレンビス脂肪族アミド、アルキレンビス芳香族アミドとしては、ヘキサメチレンビスペヘンアミド、ヘキサメチレンビスステアリルアミド、N,N'-ジステアリルテレタルアミド等が挙げられる。

これらの滑剤はすべて水滴接触角(θ)が65～90の範囲内にある。添加量としてはポリエスチルに対し、10ppm以上10000ppm以下である。好ましくは20ppm以上2000ppm以下である。更に好ましくは30ppm以上1000ppm以下である。

10ppm以下では、効果が極めて小さく、逆に10000ppm以上では、フィルム表面に滑剤がブリードアウトする恐れがある。

有機滑剤を含む原料ポリエスチルは、先ず、通常380～390℃の範囲の温度で押出機上リシート状に押し出され、約70℃以下の温度

方向にカールしたフィルムのカールの度合を目視で評価し、以下のランクに分類した。

ランク：◎（極めて良好）

ランク：○（良好）

ランク：△（やや不良）

ランク：×（不良）

(2) 面配向度及び平均屈折率

フィルムの屈折率の測定は、アガロ製アッペの屈折計を使用し、光源にはナトリウムランプを用いて行なった。

フィルム面内の最大の屈折率 $\eta\beta$ 、それに直角方向の屈折率 $\eta\alpha$ 及び厚さ方向の屈折率 $\eta\gamma$ を求め、面配向度及び平均屈折率を算出した。

$$\text{面配向度 } \Delta P = \frac{\eta\beta + \eta\alpha}{2} - \eta\gamma$$

$$\text{平均屈折率 } \bar{n} = \frac{\eta\alpha + \eta\beta + \eta\gamma}{3}$$

(3) 水滴接触角

蒸留水を用い、20℃温度65%の条件下フ

イルムと水滴との接触角をエルマ光学製ゴニオメーターで測定した。水滴の直径は約3mmである。

(4) 極限粘度[η]

ポリマー/溶剤をフェノール/テトラクロロエタン=50/50(重量比)の混合溶媒100mlに溶解し落下式粘度計を用い30℃で測定した。

次に、実施例及び比較例で用いたフィルムの製造方法を示す。

実施例1

1.3 wt%のB10₂が9.0 ppm、一次粒径3.0 mmのB10₂が1.00 ppm、ヘキサメチレンビスベンアミド(有機滑剤)が3.00 ppmとなるよう調整したポリエチレンテレフタレート樹脂を常法により乾燥し20℃で溶融押出し冷却固化し無定形シートを得た。

上記の無定形シートを縦方向に3.9倍、横方向に4.0倍延伸した後25℃で熱固定して二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの物

性、及び特性を表1に示す。

実施例2、3

実施例1において熱固定温度を25.2℃、24.2℃とした以外は、実施例1と同様に製膜してフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表1に示す。

実施例4

実施例2において有機滑剤を5.00 ppmにした以外は、実施例2と同様に製膜してフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表1に示す。

比較例1、2

実施例1、2において有機滑剤を含ない以外は実施例1、2と同様に製膜しフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表1に示す。

比較例3

比較例3において縦延伸倍率3.0倍、横延伸率3.0倍とする以外は比較例3と同様に製膜しフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表1に示す。

比較例4

実施例1において熱固定温度を19.5℃とする以外は、実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表1に示す。

比較例5

実施例1において熱固定温度を25.2℃とする以外は実施例1と同様にして比較例5を製膜したが破断が多く、長尺サンプルが得られなかつた。

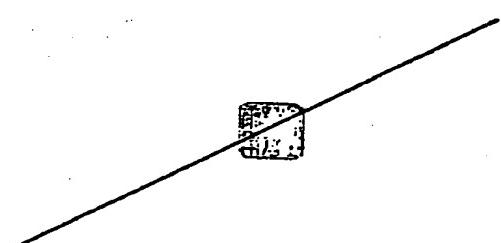
尚、実施例及び比較例で示した全ての二軸延伸フィルムの厚さは25μである。

表1

	面配向度 ΔP	平均屈折率 n	水滴接触角 θ (deg)	カール度合 ランク
実施例1	0.168	1.6038	73	○～◎
実施例2	0.170	1.6047	74	◎
実施例3	0.166	1.6062	72	◎
実施例4	0.170	1.6052	78	◎
比較例1	0.168	1.6038	59	△
比較例2	0.170	1.6046	62	△
比較例3	0.165	1.6047	58	×
比較例4	0.168	1.6000	73	△
比較例5	0.160	1.6101	74	△

[発明の効果]

本発明によれば、溶剤現像型フォトレジストフィルムにおいて、塩化メチレンで処理してポリエチル層を感光層から除去する際カールし難い特性を有するフォトレジスト用ベースフィ



ルムを製造することができその工業的価値は高い。

出願人 ダイアホイル株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほか／名